

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

REC'D 14 JAN 2004

WIPO PCT

Référence du dossier du déposant ou du mandataire	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/PEA/416)	
Demande internationale No. PCT/FR 03/00454	Date du dépôt international (jour/mois/année) 12.02.2003	Date de priorité (jour/mois/année) 12.02.2002
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C07C45/78		
Déposant ADISSEO FRANCE SAS		


- Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
- Ce RAPPORT comprend 5 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.

☒ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent 4 feuilles.

- Le présent rapport contient des indications et les pages correspondantes relatives aux points suivants :

- I ☒ Base de l'opinion
- II ☐ Priorité
- III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon la règle 66.2(a)(ii) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☐ Certains documents cités
- VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☐ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 09.09.2003	Date d'achèvement du présent rapport 12.01.2004
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Breimaier, W N° de téléphone +49 89 2399-8327



PCT/FR 03/00454

**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR 03/00454

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport.)

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration			
Nouveauté	Oui:	Revendications	1-17
	Non:	Revendications	
Activité inventive	Oui:	Revendications	1-17
	Non:	Revendications	
Possibilité d'application industrielle	Oui:	Revendications	1-17
	Non:	Revendications	

2. Citations et explications

voir feuille séparée

Concernant le point V

Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

D1 : FR-A 2460925, cité à la page 4, lignes 24-25 de la présente demande

1. L'objet des revendications 1-17 est nouveau (Art. 33(2) PCT).

Aucun des documents cités dans le rapport de recherche ne décrit des procédés de fabrication de l'aldéhyde 3-(méthylthio)propionique (AMTP) comme décrit dans les revendications 1 et 7.

Le document D1, qui est considéré comme l'état de la technique le plus proche, décrit un procédé de fabrication de l'AMTP dont diffère celui qui fait l'objet des revendications 1 et 7 par le fait que les "off-gas" sont éliminés postérieurement à la réaction entre l'acrolein et le méthylmercaptan (MSH).

Par conséquent, l'objet des revendications 1-17 est nouveau.

2. L'objet de revendications 1-17 est inventive (Art. 33(3) PCT).

Le problème technique que se propose de résoudre la présente invention peut être considéré comme étant un procédé amélioré à celui de l'art antérieur D1.

La solution proposée dans l'invention de la présente demande selon des revendications 1 et 7, c'est-à-dire de faire réagir l'acrolein purifiée directement avec du MSH, n'est pas évidente. L'art antérieur, et en particulier le document D1, ne suggérerait la séparation des gaz dits incondensables avant ladite réaction entre l'acrolein et le MSH à l'homme du métier. De plus, rien ne permettait de prévoir les avantages obtenues par l'invention (voir à la page 6, lignes 12-32, à la page 13, lignes 21-36, l'exemple 1, comparatif et exemple 2, de l'invention). Donc, l'objet de la présente demande ne découle pas de façon évidente de l'art antérieur et l'objet des revendications 1-17 est inventive.

3. En outre, nous attirons l'attention du demandeur sur le fait
 - a. qu'il ressort clairement des pages 8-10 de la description que les conditions opératoires (voir aussi la revendication 9) sont essentielles à la définition de

l'invention. Les revendications indépendantes 1 et 7 ne contenant pas ces caractéristiques essentielles, ne remplissent pas la condition visée à l'article 6 PCT en combinaison avec la règle 6.3 b) PCT, qui prévoient qu'une revendication indépendante doit contenir toutes les caractéristiques techniques essentielles à la définition de l'invention. Ces revendications ne satisfont pas aux conditions requises à l'article 6 PCT, dans la mesure où l'objet pour lequel une protection est recherchée n'est pas clairement défini. Ces revendications tentent de définir cet objet par le résultat à atteindre, ce qui revient simplement à énoncer le problème fondamental que doit résoudre l'invention et

b. que la description n'est pas adaptée aux nouvelles revendications.

REVENDICATIONS

5 1. Procédé continu de fabrication de l'AMTP, caractérisé en ce que :

a) on réalise une oxydation (101) en phase vapeur du propylène à l'aide d'un catalyseur, de façon à obtenir un produit brut (105) à base d'acroléine,

10 b) on élimine (106) des acides contenus dans le produit brut (105) obtenu à l'étape précédente,

c) on absorbe (110) avec de l'eau le produit obtenu à l'étape précédente, de façon à obtenir une solution aqueuse (2) d'acroléine

d) on purifie ladite solution (2) de façon à obtenir de l'acroléine purifiée gazeuse (12), et

15 e) on fait réagir (115) l'acroléine gazeuse purifiée obtenue à l'étape précédente avec du MSH, c'est-à-dire un méthylmercaptan, de façon à obtenir l'AMTP,

et on sépare les gaz dits incondensables, originellement contenus dans le produit brut (105) résultant de l'étape (a) d'oxydation, avant l'étape (e)

20

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la séparation des gaz dits incondensables est effectuée avant l'étape de purification (d).

25

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la séparation des gaz dits incondensables est effectuée pendant l'étape (b) et/ou l'étape (c).

30

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la séparation des gaz dits incondensables est effectuée pendant l'étape (c).

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les gaz dits incondensables, dont recyclés vers l'étape (a) d'oxydation.

35

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les gaz dits incondensables sont évacués et incinérés.

7. Procédé continu de fabrication de l'AMTP, caractérisé en ce que :

5 (a) on réalise une oxydation (101) en phase vapeur du propylène à l'aide d'un catalyseur, de façon à obtenir un produit brut (105) à base d'acroléine,

(b) on élimine (106) des acides contenus dans le produit brut (105) obtenu à l'étape précédente,

10 (c) on absorbe (110) avec de l'eau le produit obtenu à l'étape précédente, de façon à obtenir une solution aqueuse (2) d'acroléine et séparée des gaz dits incondensables,

(d) on purifie ladite solution (2) de façon à obtenir de l'acroléine purifiée gazeuse, et

15 (e) on fait réagir (115) l'acroléine gazeuse purifiée obtenue à l'étape précédente directement avec du MSH, c'est-à-dire du méthylmercaptan, de façon à obtenir l'AMTP.

20 8. Procédé selon la revendication 1 ou 7, caractérisé en ce que l'étape (e) est effectuée entre du MSH et de l'acroléine maintenue en phase gazeuse.

9. Procédé selon la revendications 1 ou 7, caractérisé en ce que l'étape (d) de purification de la solution aqueuse (2) d'acroléine est
25 effectuée selon le procédé suivant :

- on introduit la solution aqueuse d'acroléine dans une colonne de distillation (1) équipée à sa base d'au moins un bouilleur et à sa tête d'au moins un condenseur (7),

30 - on soutire (4) à la base de la colonne de distillation un mélange liquide comprenant essentiellement de l'eau,

- on soutire (6) en tête (5) de la colonne de distillation un mélange gazeux comprenant essentiellement de l'acroléine et de l'eau,

35 - on refroidit, dans le condenseur, le mélange gazeux (6) soutiré en tête de colonne de distillation, à une température permettant d'obtenir d'une part, un condensât aqueux (13), et d'autre part, un mélange gazeux (12) riche en acroléine, et

- on soutire (12) le mélange gazeux riche en acroléine.

10 Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la solution aqueuse (2) d'acroléine a une concentration en acroléine inférieure ou égale à la limite de solubilité de l'acroléine dans l'eau.

5

11. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la colonne de distillation (1) est maintenue à une pression P et, en ce que la température dans le condenseur (7) est maintenue à une valeur T selon l'équation $T > 21,28 \cdot P + 32,9$.

10

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la colonne (1) est maintenue à la pression atmosphérique et la température dans le condenseur est maintenue à une valeur supérieure à 54°C, de préférence allant de 55 à 70°C, spécialement allant de 60 à 65°C.

15

13. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le mélange gazeux (2) riche en acroléine a une concentration en acroléine allant de 86 à 95% en poids, de préférence de 88 à 94 % en poids, spécialement de 90 à 93% en poids.

20

14. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que on réintroduit, au moins partiellement, le condensat (13) dans la colonne de distillation (1).

25

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le condensat (13) est réintroduit totalement en tête de la colonne de distillation (1).

30

16. Procédé de purification de l'acroléine dans lequel :

- on introduit (2) une solution aqueuse d'acroléine dans une colonne (1) de distillation équipée à sa base d'au moins un bouilleur et à sa tête d'au moins un condenseur (7),

- on soutire (4) à la base de la colonne de distillation un mélange liquide comprenant de l'eau,

35

- on soutire (6) en tête de la colonne de distillation un mélange gazeux comprenant de l'acroléine,
 - on refroidit, dans le condenseur, le mélange gazeux (6) soutiré en tête de colonne de distillation, à une température permettant d'obtenir d'une part, un condensat aqueux (13), et d'autre part un mélange gazeux (12) riche en acroléine, et
 - on soutire ledit mélange gazeux
- caractérisé en ce que la distillation (1) est déterminée pour obtenir à la base de la colonne (1) un mélange liquide, non azéotropique, comprenant essentiellement de l'eau, et la condensation (7) est déterminée pour obtenir un condensat aqueux (13) substantiellement appauvri en acroléine et un mélange gazeux (12) substantiellement enrichi en acroléine.
17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que obtenu en tête de colonne comprend, en volume, entre 30 % et 70 % et préférentiellement entre 40% et 60 % d'eau.

500 715

Rec'd PCT/PTO 06 JUL 2004

PCT/FR2003/000454

TENT COOPERATION TREATY

Translation

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference DOG/BR45673w	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR2003/000454	International filing date (day/month/year) 12 février 2003 (12.02.2003)	Priority date (day/month/year) 12 février 2002 (12.02.2002)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07C 45/78, 45/80, 45/82, 47/22, 319/18		
Applicant ADISSEO FRANCE S.A.S.		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of <u>4</u> sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

Date of submission of the demand 09 septembre 2003 (09.09.2003)	Date of completion of this report 12 January 2004 (12.01.2004)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International Application No.

PCT/FR2003/000454

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):

☒ the international application as originally filed.

☐ the description, pages 1-20, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.

☐ the claims, Nos. _____, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. 1-17, filed with the letter of 17 December 2003 (17.12.2003),
Nos. _____, filed with the letter of _____.

☐ the drawings, sheets/fig 1/2-2/2, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages _____

☐ the claims, Nos. _____

☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International Application No.
PCT/FR-03/00454**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-17	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-17	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-17	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

D1: FR-A-2 460 925, cited on page 4, lines 24-25, of the present application.

1. The subject matter of claims 1-17 is novel (PCT Article 33(2)).

None of the documents cited in the search report describes methods for producing 3-(methylthio)propion aldehyde (MMP) as described in claims 1 and 7.

Document D1 is considered to be the closest prior art and describes a method for producing MMP, from which the one disclosed in claims 1 and 7 differs in that the "off-gases" are removed after the acrolein has reacted with the methyl mercaptan (MeSH).

It follows that the subject matter of claims 1-17 is novel.

2. The subject matter of claims 1-17 is inventive (PCT Article 33(3)).

The technical problem that the present invention is

intended to solve can be considered to be that of providing a method that is enhanced in relation to the prior art method of D1.

The solution proposed in the invention as per claims 1 and 7 of the present application, namely reacting the purified acrolein directly with the MeSH, is not obvious. The prior art, particularly document D1, would not have suggested to a person skilled in the art the separation of the so-called incondensable gases prior to the reaction between the acrolein and the MeSH. What is more, the advantages resulting from the invention (see page 6, lines 12-32, page 13, lines 21-36; comparative example 1 and example 2 of the invention) could not have been envisaged. As a result, the subject matter of the present application cannot be derived in an obvious manner from the prior art and the subject matter of claims 1-17 is inventive.

3. In addition, the applicant's attention is drawn to the fact that:

(a) it is clear from pages 8-10 of the description that the operating conditions (see also claim 9) are essential for the definition of the invention. Since independent claims 1 and 7 do not contain these essential features, they do not fulfil the requirements set forth in PCT Article 6 in conjunction with PCT Rule 6.3(b) which stipulate that each independent claim must contain all of the technical features essential for the definition of the invention. These claims do not fulfil the requirements of PCT Article 6 in so far as the subject matter for

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International Application No.
PCT/FR 93/00454

which protection is sought has not been defined clearly. These claims attempt to define said subject matter in terms of the result to be achieved, yet this merely amounts to stating the basic problem that the invention is intended to solve; and

- (b) the description has not been brought into line with the new claims.